

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-085224
(43)Date of publication of application : 26. 03. 1990

(51)Int. Cl. C07C 43/04
B01J 23/10
C07C 41/09
// C07B 61/00

(21)Application number : 63-274425 (71)Applicant : MITSUI TOATSU CHEM INC
(22)Date of filing : 01. 11. 1988 (72)Inventor : INOMATA MASASANE
TOKUNO SHINJI
ITO AKIRA
YAMAUCHI ATSURO

(30)Priority
Priority number : 63143676 Priority date : 13. 06. 1988 Priority country : JP

(54) PRODUCTION OF DIMETHYL ETHER

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent deposition of carbon for a long period of time, enhance catalyst activity and depress by-producing of impurities by using alumina catalyst containing oxide of group IIIa metal in production of the subject compound by dehydrating methyl alcohol in vapor phase.

CONSTITUTION: In a production of dimethyl ether useful as substitute of fluorocarbon (aerosol propellant) having problem of environmental pollution by dehydrating methyl alcohol in vapor phase, oxide of Sc, Y or La-series in group IIIa elements or Ac-series elements, etc., preferably at least one metal selected from Y, La, Ce, Nd, Sm and Eu is contained in an alumina catalyst in an amount of 0.005-80wt. %, preferably 0.5-20wt. % of total weight of the catalyst. Deposition of carbon is completely prevented for a long period of time by using said catalyst and also catalyst activity at low temperature is enhanced, further, by-production of hydrocarbon such as methane inducing loss of the aimed compound in distillation is steeply reduced, thus the aimed compound is obtained in economically and industrially advantageously.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's
decision of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for
application]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-85224

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)3月26日

C 07 C 43/04

D 7419-4H

B 01 J 23/10

Z 8017-4G

C 07 C 41/09

// C 07 B 61/00

3 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ジメチルエーテルの製造方法

⑯ 特 願 昭63-274425

⑰ 出 願 昭63(1988)11月1日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)6月13日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-143676

㉑ 発 明 者 猪 俣 将 実 千葉県茂原市東郷2100番地

㉒ 発 明 者 得 能 伸 司 千葉県茂原市六ツ野2785-1

㉓ 発 明 者 井 樋 明 千葉県茂原市高師226-1

㉔ 発 明 者 山 内 淳 良 神奈川県中郡二宮町百合ヶ丘3-25-7

㉕ 出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

明 細 書

1. 発明の名称

ジメチルエーテルの製造方法

2. 特許請求の範囲

1. メチルアルコールを気相下、脱水し、ジメチルエーテルを製造するに際し、周期律表ⅢA族から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含有するアルミナ触媒を用いることを特徴とするジメチルエーテルの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はジメチルエーテルの製造方法に関するものである。

より詳しくは、メチルアルコールを特定の金属酸化物を含有するアルミナ触媒を用い、気相下、脱水することによるジメチルエーテルの製造方法に関するものである。

ジメチルエーテルは、エアゾール噴霧剤として近年環境汚染が問題となってきたフロンに代用品として、需要が拡大しつつある。

(従来の技術)

メチルアルコールを気相下、脱水し、ジメチルエーテルを製造する方法として、①硫酸アルミニウム塩を用い、375℃、15ataで脱水を行わせる方法(CAN 334,121)が開発された後、②硫酸・シリカ触媒及び高純度アルミナ触媒によって、200～300℃で脱水する方法(J.Chem.Soc.Japan, Ind. Chem. Sect. 51, 138～139, 1984)等も見出された。その後、アルミナ触媒を改質した触媒が現れた。その中には、③アルカリ金属又はアルカリ土類金属の酸化物含有シリカ・アルミナ触媒を用い、常圧又は500psigまでの加圧下で行う方法(USP 3,036,134)、④0.05～2.0重量%のアルカリ金属の酸化物を含有するγ-アルミナ触媒を用い、SV 100～1000(1/hr)、250～450℃で反応を行わせる方法、⑤1～20重量%のシリカを含むアルミナ触媒を用い1034Kpa、390℃で脱水を行わせる方法(特開昭59-42333号)が知られている。

(発明が解決しようとする課題)

従来法に挙げた製法の①及び②の触媒は、活性は申し分ないが、触媒ライフが短いという欠点を

有する。これは触媒表面に析出する炭素によるものであり、失活した触媒の交換は頻繁に行わねばならない。また、④の触媒はモレキュラーシーブ類に属するものであり、ガス基準の空間速度(SV)が0.01~2(l/hr)と非常に小さい等の欠点を有する。

次に、④の触媒は γ -アルミナ触媒をアルカリ金属の酸化物の添加で改質したものであるが、少量の添加量でさえ、元の γ -アルミナ触媒の活性が大きく変化するために、品質管理が非常に難しく、工業的な触媒には不適当である。また、⑤のシリカをアルミナ触媒に含有させる方法では、シリカの純度が低いとき、アルミナ触媒の活性を急激に低下させることにつながる。そのためシリカ原料としてメタ珪酸エチルのような高価なものを使用しなくてはならず、触媒が高価となる。

以上のように、従来法では、炭素析出による活性低下をきたすアルミナ触媒に対し、アルカリ金属酸化物及びシリカ等を添加する改質法が提案されてきているが、未だ、炭素析出がなく、長期間

チルアルコールの脱水によるジメチルエーテル製造用触媒について鋭意研究した結果、アルミナ触媒に周期律表3A族から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含有させることによって、アルミナ触媒の炭素析出を長期間、完全に防止するばかりでなく、アルミナ触媒の高活性を長期間にわたり持続させ、かつ、ジメチルエーテルの分解等によって生じるメタン、エチレンおよびプロピレン等の不純物を激減させることを見出し、さらに研究を重ね、本発明を完成させるに至った。すなわち、本発明は

メチルアルコールを気相下、脱水し、ジメチルエーテルを製造するに際し、周期律表3A族から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含有するアルミナ触媒を用いることを特徴とするジメチルエーテルの製造方法である。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明に用いられる γ -アルミナに含有する金属酸化物は、周期律表3A族のスカンジウム、イットリウム、ランタン系列元素、アクチニウム系

活性が持続するような優れた触媒は見出されていない。

さらに、アルミナ系触媒の活性は、硫酸系触媒に比べ、比較的安定しているが、未だ活性が低く、製品ジメチルエーテル中の不純物を生むプロピレン、ブテン等の不飽和炭化水素が多く副生する。

活性を高めるために入口温度を高めることは、熱交換器およびヒーター等の能力を増強させることにつながる。また、このことにより炭素質が触媒に析出すると共に、メタン、エチレンおよびプロピレン等の炭化水素が増加するため、資源利用を低下させるばかりでなく、粗ジメチルエーテルの蒸留時にジメチルエーテルの損失を高めることにもつながる。

本発明は、長期間炭素析出がなく、低温高活性で、かつ副生物の炭化水素を抑えた触媒開発と、その触媒を用いたジメチルエーテルの製造方法を提供することを目的としている。

(課題を解決するための手段及び作用)

上記目的を達成するために、本発明者は、メ

列元素等、好ましくはイットリウム、ランタン、セリウム、ネオジム、サマリウム、ユーロビウム等の酸化物である。

上記の周期律表3A族から選ばれる金属の酸化物を含有するアルミナ触媒の調製法は、例えば

(A) これらの金属の硝酸塩等の可溶性硫酸塩水溶液に高純度アルミナを浸漬したものを湯浴中にて、蒸発・乾固した後、100℃以上の温度にて一昼夜乾燥をしたものを1000℃以下、好ましくは400~700℃の高温下、数時間焼成する方法。

(B) これらの添加金属の硝酸塩等の可溶性硫酸塩水溶液に高純度アルミナを懸濁させた溶液に、アンモニア水等を滴下し、溶液のPHが8以上になるように調整した後、沈澱物を濾過し、十分硫酸塩を除去し、上記(A)の如く乾燥・焼成する方法。

(C) 添加金属の酸化物と高純度アルミナを微粒子の状態で十分に混合し、(A)の如く焼成する方法。

(D) 添加金属の硝酸塩等の可溶性硫酸塩水溶液を十分に攪拌したところに、アルミン酸ナトリウムを一挙に加え、PHを中性に調整し、一昼夜攪拌下、

熟成させた後、得られたスラリー溶液を濾過し、硫酸塩が見られなくなるまで十分に洗浄した後、乾燥し、焼成する方法。

などが触媒調製法として適用できる。

また、その他アルミナ触媒に周期律表3A族の金属の酸化物が含有されるような触媒調製法であれば調製法として適用され得る。

添加金属の酸化物の含有量は、総触媒重量に対し、0.005～80重量%、好ましくは0.5～20重量%の範囲である。

本発明に用いられる高純度アルミナは、一般に γ -アルミナが良く、例えば、不純物の含有量がシリカで0.3%以下、鉄酸化物で0.03%以下、ナトリウム酸化物で0.1%以下、表面積が100～700 m^2/g であるような γ -アルミナが触媒調製に使用されることが好ましい。

調製された触媒は、通常20～200メッシュ程度の粉末で使用され得るが、工業的な取扱い上、適当な大きさの球状または円柱状に成型されるのが良い。例えば、2～10mmの大きさで細孔容積0.2

触媒を110℃にて24時間乾燥し、さらに600℃にて5時間焼成し、60～100メッシュに篩分けし、脱水反応に用いた。

この時、酸化ランタンは触媒に対し3%含有していた。

上記成型触媒1.5gを内径20mmの石英製熱交換式固定層型反応器に充填し、触媒層入口ガス温度および触媒層外壁周辺温度を共に260℃に保持した該反応器にメチルアルコールガスを $W/F=2$ ($\text{g} \cdot \text{hr}/\text{mol}$) (W :触媒量、 F :ガス流量)で供給し、反応成績を調べた。

その結果、メチルアルコール転化率72.0%、ジメチルエーテルに対する炭化水素量はメタン:12ppm、エチレン:0.25ppm、プロピレン:0.25ppm等であった。

比較例 1

実施例1において、酸化ランタン含有 γ -アルミナ触媒を、無含有 γ -アルミナ触媒に変えること以外は、全く同様に反応を行った。

その結果、メチルアルコール転化率60.3%、ジ

メチルエーテルに対する炭化水素量は、メタン:80ppm、エチレン:1ppm、プロピレン:1ppmであった。

本発明に使用される周期律表3A族から選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物を含有するアルミナ触媒を用いるメチルアルコールの脱水によるジメチルエーテル合成用反応器としては、伝熱方式によって断熱式、自己熱交換式あるいは多管熱交換式等が選択され得る。

(実施例)

以下、本発明を実施例により、さらに具体的に説明する。

分析法は、ガスクロマトグラフィーによる。

実施例 1

γ -アルミナを粉砕し、60～100メッシュのもので38.8gを、硝酸ランタン・6水和物3.18gを水200mlに溶解した溶液に懸濁させ、5重量%アンモニア水溶液を滴下し、溶液のpHを8.2に調整した。

この液を攪拌下、1時間室温に放置した後、80℃の湯浴中にて内容物を蒸発・乾固した。その後、

メチルエーテルに対する炭化水素量は、メタン:80ppm、エチレン:1ppm、プロピレン:1ppmであった。

実施例 2～9

実施例1において、触媒層入口ガス温度および触媒層外壁周辺温度を共に350℃にし、かつ、酸化ランタンを表1に示した金属酸化物と含有量に変えること以外は、全く実施例1と同様に反応を14日間連続して行い、反応成績と触媒の炭素析出による着色を観察した。その結果を表1に示す。

表1より明らかなように、周期律表3A族の金属の酸化物を含有する γ -アルミナ触媒は、炭素析出が見られないばかりか、ジメチルエーテルの不純物である炭化水素が激減している。

比較例 2

実施例2において、触媒を無含有 γ -アルミナ触媒に変えること以外は、全く同様に反応を行った。その結果を表1に示す。

表 1

		金属酸化物		メチルアルコール 転化率 (%)	ジメチルエーテルに対する容積比(ppm)			触 媒 の 色
		名 称	含有量(重量%)		メタン	エチレン	プロピレン	
実 施 例	1	酸化ランタン	3	81.3	2650	10	2	白
	2	酸化イットリウム	4	79.7	1940	9	1	白
	3	酸化セリウム	5	80.5	1810	8	1	淡黄色
	4	酸化ホオジム	5	80.8	1700	7	1	淡青色
	5	酸化ガドリニウム	3	81.1	2580	11	2	白
	6	酸化トリウム	3	79.9	3210	12	2	白
比 較 例	2		0	79.0	22090	103	20	灰黒色

〔発明の効果〕

本発明のジメチルエーテルの製造方法によれば、メチルアルコールの気相脱水触媒として、周期律表ⅢA族の金属の酸化物を含有するγ-アルミナ触媒を用いることによって、炭素析出が長期間完全に無くなると共に、触媒の低温活性が高まり、さらに、蒸留時ジメチルエーテルの損失を招く不純物であるメタン、エチレン、プロピレン等の炭化水素の副生を激減させることが可能となり、よって本発明は従来の課題を解決した気相脱水触媒を用いた、非常に経済的な、かつ、工業的に優れた製造方法である。

特許出願人 三井東圧化学株式会社